



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 101 59 959 A 1

⑪ Int. Cl. 7:
C 03 C 3/06
C 03 C 4/00
G 02 B 1/00

⑦ Anmelder:

Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, 63450 Hanau,
DE

⑫ Erfinder:

Uebbing, Bruno, Dr., 63755 Alzenau, DE; Kuhn,
Bodo, 63450 Hanau, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

EP 04 01 845 A2

DE 101 59 959 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Quarzglasrohling für ein optisches Bauteil und Verwendung desselben

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft einen Quarzglasrohling für ein optisches Bauteil zur Übertragung ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer sowie dessen Verwendung für den Einsatz in der Mikrolithographie in Verbindung mit ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer.

Ein derartiger Quarzglasrohling soll eine geringe induzierte Absorption aufweisen und gleichzeitig hinsichtlich Kompaktierung und Dekompaktierung optimiert sein. Der erfindungsgemäße Quarzglasrohling weist folgende Eigenschaften auf:

eine Glassstruktur im wesentlichen ohne Sauerstoffdefektstellen,
einen H₂-Gehalt im Bereich von 3×10^{17} Molekülen/cm³ bis $2,0 \times 10^{18}$ Molekülen/cm³,
einen OH-Gehalt im Bereich von 500 Gew.-ppm bis 1000 Gew.-ppm,
einen Gehalt an SiH-Gruppen von weniger als 2×10^{17} Moleküle/cm³,
einen Chlorgehalt im Bereich von 60 Gew.-ppm bis 120 Gew.-ppm,
eine Inhomogenität im Brechungsindex Δn von weniger als 2 ppm und
eine Spannungsdoppelbrechung von weniger als 2 nm/cm.

Für die erfindungsgemäße Verwendung genügt der Quarzglasrohling hinsichtlich des minimalen und maximalen Wasserstoffgehalts C_{H2min} bzw. C_{H2max}, sowie des OH-Gehalts C_{OH} den Bemessungsregeln (2), (3) und (4), wobei P für die Pulszahl von ε für die Energiedichte steht:
C_{H2min} [Moleküle/cm³] = $1,0 \times 10^8 \epsilon^2 P$ (2),

$$C_{H2max} [\text{Moleküle}/\text{cm}^3] = 2 \times 10^{19} \epsilon \quad (3), \\ C_{OH} [\text{Gew.-ppm}] = 1700 \cdot \epsilon [\text{mJ}/\text{cm}^2]^{0,4} \pm 50 \quad (4).$$

DE 101 59 959 A 1

DE 101 59 959 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Quarzglasrohling für ein optisches Bauteil zur Übertragung ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer.

5 [0002] Weiterhin betrifft die Erfindung eine Verwendung eines Quarzglasrohlings für die Herstellung eines Bauteils für den Einsatz in der Mikrolithographie in Verbindung mit ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer.

10 [0003] Optische Bauteile aus Quarzglas werden insbesondere für die Übertragung energiereicher, ultravioletter Laserstrahlung beispielsweise als optische Fasern oder in Form von Belichtungsoptiken in Mikrolithographiegeräten für die Herstellung hochintegrierter Schaltungen in Halbleiterchips eingesetzt. Die Belichtungssysteme moderner Mikrolithographiegeräte sind mit Excimerlasern bestückt, die energiereiche, gepulste UV-Strahlung einer Wellenlänge von 248 nm (KrF-Laser) oder von 193 nm (ArF-Laser) abgeben.

15 [0004] Kurzwellige UV-Strahlung kann in optischen Bauteilen aus synthetischem Quarzglas Defekte erzeugen, die zu Absorptionen führen. Neben den Bestrahlungsbedingungen hängen Art und Ausmaß einer Defektbildung und der dadurch induzierten Absorption von der Qualität des jeweiligen Quarzglases ab, die im wesentlichen durch strukturelle Eigenschaften, wie Dichte, Brechzahlverlauf und Homogenität und von der chemischen Zusammensetzung bestimmt wird.

[0005] Eine modellhafte Formel drückt diesen Zusammenhang zwischen den Bestrahlungsbedingungen, den Materialfaktoren und der induzierten Absorption α_{in} folgendermaßen aus:

20
$$\alpha_{in} = a \times \epsilon^b \times P \quad (1)$$

wobei a und b Materialfaktoren sind und ϵ und P für die Energiedichte bzw. die Pulszahl stehen.

[0006] Die Anzahl der induzierten strukturellen Defekte und die dadurch induzierte Absorption sind also abhängig von der Anzahl der einwirkenden Laserpulse und deren Energiedichte sowie von Materialfaktoren.

25 [0007] Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Quarzglases auf das Schädigungsverhalten bei der Bestrahlung mit energiereichem UV-Licht ist beispielsweise in der EP-A1 401 845 beschrieben. Eine hohe Strahlenbeständigkeit ergibt sich demnach bei einem Quarzglas, das sich durch hohe Reinheit, einen OH-Gehalt im Bereich von 100 bis ca. 1000 Gew-ppm und gleichzeitig durch eine Wasserstoffkonzentration von mindestens 5×10^{16} Molekülen pro cm^3 (bezogen auf das Volumen des Quarzglases) auszeichnet. Weiterhin weist das bekannte synthetische Quarzglas eine Spannungsdoppelbrechung von weniger als 5 nm/cm auf, und es ist weitgehend frei von Sauerstoffdefektstellen.

30 [0008] In der EP-A1 401 845 werden außerdem Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas durch Flammenhydrolyse siliziumhaltiger Verbindungen beschrieben. Diese lassen sich anhand der Ausgangsstoffe und der Art und Weise der Verglasung der abgeschiedenen SiO_2 -Partikel unterscheiden. Eine häufig eingesetzte Ausgangsstoffsubstanz bei der Herstellung von synthetischem Quarzglas durch Flammenhydrolyse ist SiCl_4 . Es werden aber auch andere, beispielsweise chlorfreie siliziumhaltige organische Verbindungen verwendet, wie Silane oder Siloxane. In jedem Fall werden auf einem rotierenden Substrat SiO_2 -Partikel schichtweise abgeschieden. Bei hinreichend hoher Temperatur auf der Oberfläche des Substrats kommt es zu einem unmittelbaren Verglasen der SiO_2 -Partikel ("Direktverglasen"). Im Unterschied dazu wird bei dem sogenannten "Sootverfahren" die Temperatur während der Abscheidung der SiO_2 -Partikel so niedrig gehalten, dass ein poröser Sootkörper gebildet wird, bei dem SiO_2 -Partikel nicht oder wenig verglast sind. Das 40 Verglasen unter Bildung von Quarzglas erfolgt beim Sootverfahren durch nachträgliches Sintern des Sootkörpers. Beide Herstellungsverfahren führen zu einem dichten, transparenten, hochreinen Quarzglas, wobei die Herstellungskosten beim Sootverfahren niedriger sind als beim Direktverglasen.

45 [0009] Um mechanische Spannungen innerhalb des Rohlings abzubauen und um eine homogene Verteilung der fiktiven Temperatur zu erreichen, wird dieser üblicherweise getempert. In der EP-A 401 845 wird ein Temperprogramm vorgeschlagen, bei dem der Rohling einer 50-stündigen Haltezeit bei einer Temperatur von etwa 1100°C unterzogen wird und abschließend in einem langsamen Abkühlschritt mit einer Abkühlrate von 2°/h auf 900°C und dann im geschlossenen Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Bei dieser Temperaturbehandlung kann es durch Ausdiffusion von Komponenten – insbesondere von Wasserstoff – zu lokalen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und zu einem Konzentrationsgradienten von den oberflächennahen Bereichen des Rohlings nach Innen kommen. Zur Verbesserung der 50 Strahlenbeständigkeit des Quarzglases infolge der defektausheilenden Wirkung von Wasserstoff wird in der EP-A1 401 845 empfohlen, den getemperten Quarzglas-Rohling nachträglich mit Wasserstoff zu beladen, indem dieser bei erhöhter Temperatur in wasserstoffhaltiger Atmosphäre behandelt wird.

55 [0010] In der Literatur sind eine Vielzahl von Schädigungsmustern beschrieben, bei denen es bei andauernder UV-Bestrahlung zu einem Anstieg der Absorption kommt. Die induzierte Absorption kann zum Beispiel linear ansteigen, oder es wird nach einem anfänglichen Anstieg eine Sättigung erreicht. Weiterhin wird beobachtet, dass eine anfänglich registrierte Absorptionsbande zunächst wenige Minuten nach Abschalten des Lasers verschwindet, sich aber nach erneuter Bestrahlung schnell wieder auf dem einmal erreichten Niveau wiederherstellt. Dieses Verhalten wird als "rapid-damage-process" (RDP) bezeichnet. Hintergrund dieses Verhaltens ist, dass Wasserstoffmoleküle die Netzwerkdefekte im Quarzglas absättigen, wobei aber die Stabilität der Bindungen an den Defektstellen gering ist, so dass sie erneut aufbrechen, wenn das Bauteil wieder bestrahlt wird. Es ist auch ein Schädigungsverhalten bekannt, bei dem sich strukturelle Defekte offenbar derart kumulieren, dass sie sich in einer plötzlichen, starken Zunahme der Absorption äußern. Der starke Anstieg der Absorption bei dem zuletzt beschriebenen Schädigungsverhalten wird in der Literatur als SAT-Effekt bezeichnet.

60 [0011] Bei dem aus der EP-A1 401 845 bekannten Quarzglas verursacht UV-Strahlung nur eine vergleichsweise geringe Absorptionszunahme, so dass sich dieses Quarzglas insoweit durch eine hohe Beständigkeit gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung auszeichnet. Jedoch können neben dem Auftreten von Absorption bzw. reduzierter Transmission auch andere Schädigungsmechanismen wirksam werden, die sich beispielsweise in der Generierung von Fluoreszenz oder in einer Veränderung des Brechungsindex zeigen können.

DE 101 59 959 A 1

[0012] Ein bekanntes Phänomen in diesem Zusammenhang ist die sogenannte "Kompaktierung", die während bzw. nach Laser-Bestrahlung mit hoher Energiedichte auftritt. Dieser Effekt äußerst sich in einer lokalen Dichteerhöhung, die zu einem Anstieg des Brechungsindex und damit zu einer Verschlechterung der Abbildungseigenschaften des optischen Bauteils führt.

5

[0013] Ein gegenteiliger Effekt kann jedoch ebenso auftreten, wenn ein optisches Bauteil aus Quarzglas einer Laserstrahlung geringer Energiedichte aber hoher Pulszahl ausgesetzt wird. Unter diesen Bedingungen wird eine sogenannte "Dekompaktierung" beobachtet (in der angelsächsischen Literatur auch als "rarefaction" bezeichnet), die mit einer Erniedrigung des Brechungsindex einhergeht. Dies führt zu einer Verschlechterung der Abbildungseigenschaften. Dieser Schädigungsmechanismus ist beschrieben von C. K. Van Peski, R. Morton und Z. Bor ("Behaviour of fused silica irradiated by low level 193 nm excimer laser for tens of billions of pulses" J. Non-Cryst. Solids 265 (2000) S. 285–289).

10

[0014] Kompaktierung und Dekompaktierung sind somit Defekte, die sich nicht zwangsläufig in einer Zunahme der strahlungsinduzierten Absorption äußern, die aber die Lebensdauer eines optischen Bauteils begrenzen können.

15

[0015] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Rohling aus synthetischem Quarzglas für ein optisches Bauteil für die Übertragung ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer bereitzustellen, das eine geringe induzierte Absorption aufweist und das gleichzeitig hinsichtlich Kompaktierung und Dekompaktierung optimiert ist. Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine geeignete Verwendung dafür anzugeben.

15

[0016] Hinsichtlich des Rohlings wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch eine Ausführungsform eines Quarzglas-Rohlings gelöst, der die Kombination folgender Eigenschaften aufweist:

20

- eine Glasstruktur im wesentlichen frei von Sauerstoffdefektstellen,
- einen H₂-Gehalt im Bereich von 3×10^{17} Molekülen/cm³ bis $2,0 \times 10^{18}$ Molekülen/cm³,
- einem OH-Gehalt im Bereich von 500 Gew.-ppm bis 1000 Gew.-ppm,
- einem Gehalt an SiH-Gruppen von weniger als 2×10^{17} Moleküle/cm³
- einem Chlorgehalt im Bereich von 60 Gew.-ppm bis 120 Gew.-ppm,
- einer Inhomogenität im Brechungsindex Δn von weniger als 2 ppm und
- einer Spannungsdoppelbrechung von weniger als 2 nm/cm.

25

[0017] Unter einer Glasstruktur, die im wesentlichen frei von Sauerstoffdefektstellen ist, wird hier eine Glasstruktur verstanden, bei der die Konzentrationen von Sauerstoff-Unterschussdefekten und von Sauerstoff-Überschussdefekten unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze der Methode von Shelby liegen. Diese Nachweis-Methode ist veröffentlicht in "Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica" (J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 5 (Mai 1980), S. 2589–2593). Quantitativ ergibt sich dabei eine Anzahl an Sauerstoff-Unterschussdefekten oder an Sauerstoff-Überschussdefekten in der Glasstruktur von nicht mehr als etwa 10^{17} pro Gramm Quarzglas.

30

[0018] Idealerweise sind die angegebenen Komponenten über das Volumen des optischen Bauteils gleichmäßig verteilt. Die genannten Konzentrationsangaben beziehen sich hier auf den optisch genutzten Bereich des Bauteils.

35

[0019] Der OH-Gehalt ergibt sich durch Messung der IR-Absorption nach der Methode von D. M. Dodd et al. ("Optical Determinations of OH in Fused Silica", (1966), S. 3911). Der H₂-Gehalt wird anhand einer Raman-Messung ermittelt, die erstmals von Khotimchenko et al. vorgeschlagen worden ist ("Determining the Content of Hydrogen Dissolved in Quartz Glass Using the Methods of Raman Scattering and Mass Spectrometry" Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6 (Juni 1987), S. 987–991). Der Gehalt an SiH-Gruppen wird mittels Raman-Spektroskopie ermittelt, wobei eine Kalibrierung anhand einer chemischen Reaktion mit Wasserstoff erfolgt: Si-O-Si + H₂ → Si-H + Si-OH, wie in Shelby "Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica" (J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 5 (Mai 1980), S. 2589–2593) beschrieben. Der Chlorgehalt des Quarzglases wird chemisch anhand einer Fällung von Chlor als Silberchlorid oder unter Verwendung einer ionenselektiven Elektrode ermittelt.

40

[0020] Die Inhomogenität des Brechungsindex Δn wird interferometrisch bei einer Wellenlänge von 633 nm (He-Ne-Laser) bestimmt, wobei sich Δn als Differenz zwischen dem Maximalwert und dem Minimalwert der Brechungsindexverteilung ergibt, gemessen über dem optisch genutzten Flächenbereich, auch CA Bereich ("clear aperture") genannt. Der CA Bereich ergibt sich durch Projektion des durchstrahlten Volumens auf eine Ebene senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung.

45

[0021] Die Spannungsdoppelbrechung wird interferometrisch bei einer Wellenlänge von 633 nm (He-Ne-Laser) nach der in "Measurement of the Residual Birefringence Distribution in Glass Laser Disk by Transverse Zeeman Laser" (Electronics and Communications in Japan, Part 2, Vol. 74, No. 5, 1991; (übersetzt aus Densi Joho Tsushin Gakkai Ronbunshi Vol. 73-C-I, No. 10, 1990 pp. 652–657) beschriebenen Methode ermittelt.

50

[0022] Gegenüber den bisher in der Literatur beschriebenen und im Hinblick auf eine hohe Strahlenbeständigkeit gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung ausgelegten Quarzglas-Qualitäten, zeichnet sich das Quarzglas, aus dem der erfindungsgemäße Rohling besteht unter anderem durch relativ hohe H₂- und OH-Gehalte einerseits und durch einen Chlorgehalt mit einem vergleichsweise engen Konzentrationsbereich zwischen 60 Gew.-ppm und 120 Gew.-ppm andererseits aus.

55

[0023] Derartiges Quarzglas ist mittels des oben beschriebenen "Sootverfahrens" nicht ohne weiteres herstellbar. Denn beim Sootverfahren wird üblicherweise Quarzglas mit einem OH-Gehalt im Bereich einiger Gew.-ppm- bis 200 Gew.-ppm erhalten, wobei der H₂-Gehalt infolge der Temperaturbehandlungen beim Verglasen und beim Homogenisieren des Quarzglases typischerweise unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Demgegenüber sind für Quarzglas, das durch Direktverglasen hergestellt wird OH-Gehalte von 450 bis 1200 Gew.-ppm und H₂-Gehalte um 1×10^{18} Moleküle/cm³ typisch. Es hat sich überraschend gezeigt, dass sich bei einem derartigen Quarzglas Chlor günstig auf die Strahlenbeständigkeit auswirkt, wenn das Chlor in einem engen Konzentrationsbereich zwischen 60 Gew.-ppm bis 120 Gew.-ppm vorliegt. Bei einem Chlorgehalt oberhalb von 120 Gew.-ppm wird verstärkt induzierte Absorption aufgrund der Mitwirkung von Chlorradikalen bei der Defektzentregeneration beobachtet ($\text{SiOSi} + \text{Cl}^{\bullet} \rightarrow \text{SiCl} + \text{SiO}^{\bullet} \rightarrow (\text{+H}_2 + \text{hv}) \text{SiOH} + \text{SiH} + \text{Cl}^{\bullet}$), während sich ein Chlorgehalt von weniger als 60 Gew.-ppm ungünstig auf das Dekompaktierungsverhalten aus-

60

65

DE 101 59 959 A 1

wirkt.

[0024] Es hat sich gezeigt, dass ein optisches Bauteil, das aus einem Quarzglas-Rohling mit den oben genannten Eigenschaften gefertigt wird, die Schädigungsmechanismen, die zu Kompaktierung und Dekompaktierung führen, vermieden oder zumindest deutlich reduziert sind. Brechzahländerungen im Verlauf des bestimmungsgemäßen Einsatzes dera-
5 tiger Bauteile werden vollständig oder weitgehend vermieden, so dass die genannten Schädigungsmechanismen die Le-
bensdauer der aus dem erfindungsgemäßen Rohling gefertigten optischen Bauteile nicht begrenzen.

[0025] Diese Wirkung der oben genannten Eigenschafts-Kombination auf das Schädigungsverhalten gegenüber kurz-
welliger UV-Strahlung mit Energiedichten von mehr als $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ ist empirisch nachgewiesen worden, wie im Fol-
genden noch näher erläutert wird. Dabei hat sich außerdem gezeigt, dass bei derartigen Energiedichten OH-Gehalte von
10 weniger als 500 Gew.-ppm zu Kompaktierung führen. Quarzglas mit einem OH-Gehalt oberhalb von 1000 Gew.-ppm
zeigt eine stärkere Tendenz zu Dekompaktierung.

[0026] Der zu RDP führende Schädigungsmechanismus wirkt sich bei H_2 -Gehalten von mehr als $2,0 \times 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$ besonders deutlich aus. Wogegen bei einem H_2 -Gehalt von weniger als $3 \times 10^{17} \text{ Moleküle/cm}^3$ die oben er-
wähnte defektausheilende Wirkung von Wasserstoff gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung mit Energiedichten von mehr
15 als $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ so gering ist, dass es während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des optischen Bauteils zu nicht tole-
rierbaren Transmissionsverlusten kommt.

[0027] Demgegenüber ist beim erfindungsgemäßen Rohling das Quarzglas sowohl im Hinblick auf Kompaktierung als auch Dekompaktierung optimiert, und es weist gleichzeitig eine geringe induzierte Absorption gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung auf.

[0028] Es hat sich als besonders günstig erwiesen, wenn der OH-Gehalt im Rohling im Bereich von 600 Gew.-ppm bis 900 Gew.-ppm, insbesondere im Bereich von 750 Gew.-ppm bis 900 Gew.-ppm liegt. Ein OH-Gehalt in diesem Bereich stellt einen bevorzugten Kompromiss zwischen Dekompaktierung und Kompaktierung einerseits und RDP andererseits dar, wenn das Quarzglas mit UV-Strahlung mit Energiedichten von mehr als $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ eingesetzt werden soll.

[0029] Im Hinblick hierauf liegt der H_2 -Gehalt vorteilhafterweise im Bereich von $5 \times 10^{17} \text{ Moleküle/cm}^3$ bis $1 \times 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$. Bei einem Quarzglas-Rohling mit einem H_2 -Gehalt in diesem Bereich ist sowohl die günstige, defektausheilende Wirkung des Wasserstoffs in besonderen hohem Maße vorhanden, und es wird gleichzeitig Dekompaktierung X weitgehend vermieden.

[0030] Vorzugsweise weist der Quarzglasrohling einen Chlorgehalt im Bereich von 80 Gew.-ppm bis 100 Gew.-ppm auf. Bei einem Chlorgehalt innerhalb dieses engen Konzentrationsbereichs wird insbesondere bei einem Einsatz des Quarzglas-Rohlings in Verbindung mit UV-Strahlung hoher Energiedichten von mehr als $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ eine geringe Dekompaktierung und induzierte Absorption erreicht.

[0031] Hinsichtlich der Verwendung des Quarzglasrohlings wird die oben angegebene Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass für einen Einsatz mit ultravioletter Strahlung einer vorgegebenen Pulsennergiedichte ϵ von mindestens $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ und für eine vorgegebene Pulszahl P ein Quarzglas ausgewählt wird, das einen Mindestwasserstoffgehalt $C_{\text{H}2\text{min}}$ und einen Maximalwasserstoffgehalt $C_{\text{H}2\text{max}}$ aufweist, die folgenden Bemessungsregeln genügen:

$$C_{\text{H}2\text{min}} [\text{Moleküle/cm}^3] = 1,0 \times 10^8 \epsilon^2 P \quad (2)$$

und

$$C_{\text{H}2\text{max}} [\text{Moleküle/cm}^3] = 2 \times 10^{19} \epsilon \quad (3)$$

[0032] Durch die Einstellung des Wasserstoffgehalts anhand der Bemessungsregeln (2) und (3) wird das Quarzglas hinsichtlich seines Schädigungsverhaltens gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung weiter optimiert. Bemessungsregel (2) ergibt eine Mindestkonzentration an Wasserstoff in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen (Pulsennergiedichte und Pulszahl) an, unterhalb von der die defektausheilende Wirkung von Wasserstoff so gering ist, dass es während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des optischen Bauteils zu nicht tolerablen Transmissionsverlusten kommt. Bemessungsregel (3) hingegen definiert eine Obergrenze an Wasserstoff in Abhängigkeit von der Pulsennergiedichte, oberhalb der vermehrte RDP bzw. Dekompaktierung auftritt. Die angegebenen Wasserstoff-Konzentrationen beziehen sich jeweils auf den optisch genutzten Bereich innerhalb des Quarzglas-Rohlings (CA-Bereich). Üblicherweise handelt es sich dabei um den zentralen Bereich des Baueils bzw. des Quarzglas-Rohlings.

[0033] Vorzugsweise wird ein Quarzglas ausgewählt, das einen OH-Gehalt C_{OH} in einem Bereich aufweist, der folgender Bemessungsregel genügt:

$$C_{\text{OH}} [\text{Gew.-ppm}] = 1700 \epsilon [\text{mJ/cm}^2]^{0,4} \pm 50 \quad (4)$$

[0034] Im Idealfall tritt weder Kompaktierung noch Dekompaktierung auf. In der Praxis wird aber in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen und den Quarzglas-Eigenschaften entweder Kompaktierung oder Dekompaktierung beobachtet. Es wurde überraschend gefunden, dass ein Quarzglas mit einem nach Bemessungsregel (4) ausgelegten OH-Gehalt dem genannten Idealfall nahe kommt, das heißt es zeigt weder eine auffällige Kompaktierung noch eine nennenswerte Dekompaktierung, wenn es kurzwelliger UV-Strahlung einer Wellenlänge von < 250 nm mit einer Pulsennergiedichte ϵ von mehr als $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ ausgesetzt wird.

[0035] Für eine Pulsennergiedichte im Bereich der genannten Untergrenze $\epsilon = 0,05 \text{ mJ/cm}^2$ ergibt die Bemessungsregel (4) einen OH-Gehalt von 513 Gew.-ppm.

[0036] Die Bemessungsregel (4) hat sich insbesondere für die Festlegung des OH-Gehalts im Hinblick auf geringe Kompaktierung und gleichzeitig geringe Dekompaktierung bewährt, wenn die Pulsennergiedichte kleiner als $0,3 \text{ mJ/cm}^2$, vorzugsweise kleiner als $0,15 \text{ mJ/cm}^2$, ist.

[0037] Für den oberen Grenzwert $\epsilon = 0,3 \text{ mJ/cm}^2$ ergibt sich dabei nach Bemessungsregel (4) ein OH-Gehalt zwischen

DE 101 59 959 A 1

1000 Gew-ppm und 1100 Gew-ppm.

[0038] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und anhand Zeichnung näher erläutert.
Dabei zeigt

[0039] Fig. 1 ein Diagramm zur Erläuterung des Auftretens von Kompaktierung oder Dekompaktierung in Abhängigkeit vom OH-Gehalt des Quarzglases und der Pulsennergiedichte der Strahlung.

[0040] Bei dem Diagramm in Fig. 1 ist der OH-Gehalt C_{OH} in Gew-ppm (in der Figur angegeben als "OH content") gegen die Pulsennergiedichte ϵ in mJ/cm² (in der Figur angegeben als "energy density") aufgetragen. Die eingezeichnete Kurve beruht auf Schädigungsmessungen bei verschiedenen Quarzglas-Qualitäten, die sich in ihrem OH-Gehalt unterscheiden. Die Messung erfolgt unter Laserstrahlung einer Wellenlänge von 193 nm und bei einer Laserpulsänge zwischen 20 und 50 Nanosekunden. Die Laserpulsänge wird nach der in V. Liberman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. Grenville "Excimer-laser-induced densification of fused silica: laser-fluence and material-grade effects on scaling law", Journal Non-Cryst. Solids 244 (1999) S. 159–171 beschriebenen Methode bestimmt.

[0041] Die unter den vorgenannten Bedingungen ermittelten Messwerte sind als Rauten dargestellt. Die Kurve repräsentiert diejenigen C_{OH}/ϵ -Paare, bei denen weder Kompaktierung noch Dekompaktierung beobachtet wird. Der Bereich (1) oberhalb der Kurve kennzeichnet den Bereich, in dem Kompaktierung auftritt, und der Bereich (2) unterhalb der Kurve kennzeichnet den Bereich, in dem Dekompaktierung auftritt.

[0042] Der Verlauf der Kurve lässt sich durch die Formel (4):

$$C_{OH} [\text{Gew-ppm}] = 1700 \cdot \epsilon [\text{mJ/cm}^2]^{0.4} \pm 50$$

annähernd beschreiben.

[0043] Anhand der Kurve oder der Formel (4) kann somit für jede Pulsennergiedichte zwischen 0,05 und 0,3 mJ/cm² der OH-Gehalt ausgewählt werden, den ein Quarzglas aufweisen muss, damit es weder Kompaktierung noch Dekompaktierung zeigt.

[0044] Beispiele für derartige Quarzgläser und Vergleichsbeispiele dazu zeigt Tabelle 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Nr.	OH-Gehalt [Gew.-ppm]	H2-Gehalt [Moleküle/ cm³]	Cl-Gehalt [Gew.-ppm]	SiH-Gruppen [Moleküle/ cm³]	O ⁺ [g·l ⁻¹]	Δn [ppm]	A [nm/cm]	s	Kompa- kierung	Dekom- paktierung	Induzierte Absorption	
1	700	1×10^{18}	80	7×10^{18}	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,1	nein	nein	nein	
2	700	1×10^{18}	90	7×10^{18}	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,3	ja	nein	nein	
3	700	1×10^{18}	30	7×10^{18}	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,1	nein	ja	nein	
4	700	1×10^{18}	200	7×10^{18}	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,1	nein	nein	ja	
5	880	5×10^{17}	90	$< 5 \times 10^{18}$	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,2	nein	nein	nein	
6	880	5×10^{17}	90	$< 5 \times 10^{18}$	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,05	nein	ja	nein	
7	500	6×10^{17}	90	$< 5 \times 10^{18}$	< 10 ¹⁷	< 2	< 2	0,05	nein	nein	nein	

DE 101 59 959 A 1

[0045] Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von Bestrahlungsmessungen an Quarzglas-Rohlingen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen. In den drei letzten Spalten der Tabelle ist qualitativ angegeben, ob der jeweilige Rohling Kompaktierung, Dekompaktierung oder induzierte Absorption zeigt.

[0046] Die in den Spalten 2 bis 8 genannten Eigenschaften werden jeweils an einem zylinderförmigen Quarzglasrohling mit einem Außendurchmesser von 240 mm und einer Dicke von 60 mm ermittelt. Es handelt sich dabei um Rohlinge für Linsen für ein Mikrolithographiegerät, das mit Excimer-Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 193 nm arbeitet. Abgesehen von einem geringen Übermaß, das bei der Fertigung der Linse noch abgetragen wird, entsprechen die Rohling-Abmessungen auch den Linsenabmessungen. Das dem CA-Bereich der daraus erhaltenen Linse entsprechende Quarzglas-Volumen wird hier durch die Kreisfläche der Linse – abzüglich eines Randes von wenigen Millimetern für die Linsenfassung – und der Dicke bestimmt. In der Spalte "O*" von Tabelle 1 ist die Sauerstoffdefektstellen-Konzentration angegeben, in der Spalte "An" die über den CA-Bereich ermittelte Brechungsindexdifferenz, und in der Spalte "A" die im CA-Bereich ermittelte maximale Doppelbrechung.

[0047] Zur Durchführung der Bestrahlungsversuche wurden aus den jeweiligen Quarzglas-Rohlingen stabförmige Proben mit einer Abmessung von $25 \times 25 \times 200 \text{ mm}^3$ entnommen und in gleicher Art und Weise vorbereitet (Politur der gegenüberliegenden $25 \times 25 \text{ mm}^2$ -Flächen).

[0048] Zur Klärung des Schädigungsverhaltens der Proben hinsichtlich Kompaktierung oder Dekompaktierung wurden die Proben mit UV-Strahlung einer Wellenlänge von 193 nm bestrahlt, wobei die Pulsenenergiendichte variiert wurde, wie in Spalte 8 von Tabelle 1 angegeben. Die Pulszahl bei diesen Bestrahlungsversuchen betrug jeweils 5 Milliarden.

[0049] In der Spalte "Induzierte Absorption" sind zwei Schädigungsmechanismen zusammengefasst, die sich in einem Anstieg der Absorption äußern, nämlich die lineare Absorptionszunahme und der eingangs beschriebene RDP. Zur Klärung des Schädigungsverhaltens der Proben hinsichtlich induzierter Absorption wurden die Proben ebenfalls mit UV-Strahlung einer Wellenlänge von 193 nm und mit der in Spalte 8 genannten Pulsenenergiendichte bestrahlt. Zur Feststellung des RDPs genügt eine Pulszahl von 1 Million Pulsen, während für die Ermittlung der linearen Absorptionszunahme eine Pulszahl von mindestens 1 Milliarde Pulsen erforderlich ist. Hierzu wird der Transmissionsverlust der Probe bestimmt, indem während der Bestrahlung die Intensitätsabnahme des verwendeten Laserstrahls nach Durchgang durch die Probe bestimmt wird.

[0050] Nach den Bestrahlungsversuchen wurden Kompaktierung und Dekompaktierung bestimmt, indem mit einem handelsüblichen Interferometer (Zygo GPI-XP) bei einer Wellenlänge von 633 nm, die relative Zunahme bzw. Abnahme der Brechzahl im bestrahlten Bereich im Vergleich zum unbestrahlten Bereich gemessen wurde.

[0051] Die Quarzglas-Rohlinge sind zur Herstellung von optischen Linsen für ein Mikrolithographiegerät für einen Einsatz mit UV-Strahlung einer Wellenlänge von 193 nm ausgelegt, wobei das optische Bauteil im Verlauf seines bestimmungsgemäßen Einsatzes typischerweise einer Strahlung mit einer Energiedichte von etwa $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ ausgesetzt wird. Typische Pulszahlen liegen zwischen 10^{11} und 10^{12} .

[0052] Die Rohlinge 1 bis 4 gemäß Tabelle 1 wurden folgendermaßen hergestellt:
Es handelt sich um nach dem Direktverglastungsverfahren hergestellte Quarzgläser. Auf einem scheibenförmigen, um seine Mittelachse rotierenden Substrat wird mittels eines Knallgasbrenners feinteiliges SiO_2 abgeschieden, das unmittelbar durch die Hitze der Knallgasflamme unter Bildung eines stabförmigen Quarzglasrohlings verglast wird. Der Wasserstoffgehalt liegt in diesem Verfahrensstufe noch bei etwa $2 \times 10^{18} \text{ Molekülen/cm}^3$.

[0053] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, unterscheiden sich die Rohlinge 1 bis 4 lediglich in den jeweiligen Chlorgehalten. Der Cl-Gehalt wird durch Vorgabe der Flußraten für H_2 , O_2 und SiCl_4 eingestellt.

[0054] Außerdem wird anhand Bemessungsregel (4) der OH-Gehalt festgelegt, der in Verbindung mit der typischen Einsatz-Pulsenenergiendichte von etwa $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ einzustellen ist. Die Einstellung des OH Gehalts erfolgt ebenfalls über die Flußraten der Einzelmedien (H_2 , O_2 und SiCl_4). Dadurch ergibt sich ein OH-Gehalt von etwa 700 Gew-ppm, der somit innerhalb des Bereiches liegt, der durch Bemessungsregel (4) für $\epsilon = 0,1 \text{ mJ/cm}^2$ folgendermaßen spezifiziert ist:

$$C_{\text{OH}} [\text{Gew-ppm}] = 1700 \cdot \epsilon [\text{mJ/cm}^2]^{0,4} \pm 50 \rightarrow 677 \pm 50 \text{ Gew-ppm}$$

[0055] Weiterhin wird der Wasserstoffgehalt anhand den Bemessungsregeln (2) und (3) festgelegt, wie er in Verbindung mit der typischen Einsatz-Pulsenenergiendichte von etwa $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ einzustellen ist. Die Einstellung des vorgegebenen H_2 -Gehalts erfolgt durch Tempern der Rohlinge bei 1100°C .

[0056] Dadurch ergibt sich ein H_2 -Gehalt von $1,4 \times 10^{18} \text{ Molekülen/cm}^3$, der damit unter Berücksichtigung der Ausdiffusion während der Temperung des heißverformten Linsenrohlings (s. u.) (H_2 Verlust durch Ausdiffusion ca. 30%) innerhalb der Grenzen $C_{\text{H}_2\text{min}}$ und $C_{\text{H}_2\text{max}}$ liegt, die durch die Bemessungsregeln (2) und (3) für $\epsilon = 0,1 \text{ mJ/cm}^2$ folgendermaßen spezifiziert sind:

$$C_{\text{H}_2\text{min}} [\text{Moleküle/cm}^3] = 1,0 \times 10^8 (0,1)^2 \text{ P}$$

$$C_{\text{H}_2\text{max}} [\text{Moleküle/cm}^3] = 2 \times 10^{19} (0,1)$$

[0057] Mit $\epsilon = 0,1 \text{ mJ/cm}^2$ ergibt sich nach dieser Bemessungsregel ein im Quarzglas einzustellender minimaler H_2 -Gehalt, je nach Pulszahl zwischen $1 \times 10^{17} \text{ Molekülen/cm}^3$ und $10 \times 10^{17} \text{ Molekülen/cm}^3$ – und ein maximaler H_2 -Gehalt von $2 \times 10^{18} \text{ Molekülen/cm}^3$.

[0058] Zum Homogenisieren wird der Quarzglasrohling anschließend in eine Quarzglas-Drehbank eingespannt, zonenweise auf eine Temperatur von ca. 2000°C erhitzt und dabei verdrillt. Ein dafür geeignetes Homogenisierungsverfahren ist in der EP-A1 673 888 beschrieben. Nach mehrmaligem Verdrillen liegt ein Quarzglaskörper in Form eines Rundstabes mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Länge von ca. 800 mm vor, der in drei Richtungen schlierenfrei ist.

[0059] Durch eine Heißverformung bei einer Temperatur von 1700°C und unter Verwendung einer stickstoffgespülten Schmelzform wird daraus ein kreisrunder Quarzglaszyylinder mit einem Außendurchmesser von 240 mm und einer Länge

DE 101 59 959 A 1

- von 80 mm gebildet. Nach einem weiteren Tempervorgang, bei der der Quarzglaszylinder unter Luft und Atmosphärendruck auf 1100°C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 2°C/h auf 900°C abgekühlt wird, wird lediglich noch (im CA-Bereich) eine Spannungsdoppelbrechung von maximal 2 nm/cm gemessen, und die Brechzahlverteilung ist derart homogen, dass der Unterschied zwischen dem Maximalwert und dem Minimalwert unterhalb von 2×10^{-6} liegt.
- 5 Aus den zentralen Bereich des Rohlings wird eine stabförmige Probe mit einer Abmessung von $25 \times 25 \times 200$ mm³ entnommen, die einen H₂ Gehalt von ca. 1×10^{18} Molekülen/cm³ und ca. 700 Gew.-ppm OH aufweist. Die Herstellung der Rohlinge 5 bis 7 erfolgt wie die der Rohlinge 1–4 durch Variation der Flußraten der Einzelmedien. Der H₂-Gehalt der erhaltenen Rohlinge wird durch Wahl der Länge des Temperprogramms und unter Berücksichtigung der Diffusion der Temperung des heißverformten Quarzglaszyinders eingestellt.

10

Ergebnisbewertung

- [0060] Hinsichtlich des Auftretens von Kompaktierung, Dekompaktierung und induzierter Absorption gemäß Tabelle 1 zeigen die Rohlinge 1, 5 und 7 bei Energiedichten von 0,1, 0,2 bzw. 0,05 mJ/cm² die besten Ergebnisse. Rohling 2 zeigt unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung mit einer relativ hohen Energiedichte von 0,3 mJ/cm² Kompaktierung, was je nach Anwendungsfällen in Grenzen tolerierbar sein kann.

15

Patentansprüche

- 20 1. Quarzglasrohling für ein optisches Bauteil zur Übertragung ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer mit einer Glasstruktur im wesentlichen ohne Sauerstoffdefektstellen, einem H₂-Gehalt im Bereich von 3×10^{17} Moleküle/cm³ bis $2,0 \times 10^{18}$ Moleküle/cm³, einem OH-Gehalt im Bereich von 500 Gew.-ppm bis 1000 Gew.-ppm, einem Gehalt an SiH-Gruppen von weniger als 2×10^{17} Moleküle/cm³, einem Chlorgehalt im Bereich von 60 Gew.-ppm bis 120 Gew.-ppm, einer Inhomogenität im Brechungsindex Δn von weniger als 2 ppm und einer Spannungsdoppelbrechung von weniger als 2 nm/cm.
- 25 2. Quarzglasrohling nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der OH-Gehalt im Bereich von 600 Gew.-ppm bis 900 Gew.-ppm, vorzugsweise im Bereich von 750 Gew.-ppm bis 900 Gew.-ppm, liegt.
- 30 3. Quarzglasrohling nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der H₂-Gehalt im Bereich von 5×10^{17} Moleküle/cm³ bis 1×10^{18} Moleküle/cm³ liegt.
- 35 4. Quarzglasrohling nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Quarzglasrohling einen Chlorgehalt im Bereich von 80 Gew.-ppm bis 100 Gew.-ppm aufweist.
5. Verwendung eines Quarzglasrohlings nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für die Herstellung eines Bauteils für den Einsatz in der Mikrolithographie in Verbindung mit ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm und kürzer, dadurch gekennzeichnet, dass für einen Einsatz mit ultravioletter Strahlung einer vorgegebenen Pulsennergiedichte ε von mindestens 0,05 mJ/cm² und für eine vorgegebene Pulszahl P ein Quarzglas ausgewählt wird, das einen Mindestwasserstoffgehalt C_{H2min} und einen Maximalwasserstoffgehalt C_{H2max} aufweist, die folgenden Bemessungsregeln genügen:

40

$$C_{H2min} [\text{Moleküle/cm}^3] = 1,0 \times 10^8 \varepsilon^2 P \quad (2) \text{ und}$$

45

$$C_{H2max} [\text{Moleküle/cm}^3] = 2 \times 10^{19} \varepsilon \quad (3).$$

50

6. Verwendung eines Quarzglasrohlings nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Quarzglas ausgewählt wird, das einen OH-Gehalt C_{OH} in einem Bereich aufweist, der folgender Bemessungsregel genügt:

$$C_{OH} [\text{Gew.-ppm}] = 1700 \cdot \varepsilon [\text{mJ/cm}^2]^{0,4} \pm 50 \quad (4)$$

55

7. Verwendung eines Quarzglasrohlings nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulsennergiedichte ε kleiner als 0,3 mJ/cm², insbesondere kleiner als 0,15 mJ/cm² ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

- Leerseite -

Fig. 1